Experimental-Untersuchungen über die Diffusion von Gasen ohne poröse Scheidewände.

Von J. Loschmidt.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. März 1870.)

I.

Um die für die Gastheorie so wichtige numerische Bestimmung der mittleren Weglänge der Gasmolecüle zu ermöglichen, sind zwei verschiedene Arten von Experimental-Untersuchungen in Vorschlag gebracht worden: Über die innere Reibung der Gase und über Gasdiffusion.

Den ersteren Weg haben Maxwell und O. E. Meyer eingeschlagen. Die dabei erhaltenen Resultate stimmen wohl insoweit mit einander überein, daß sie einen Anhaltspunkt für die ungefähre Schätzung jener so wichtigen Constante liefern, für die schärfere Auswerthung derselben dagegen ist einerseits die Divergenz der einzelnen Versuche doch zu groß, und andererseits die Methode selbst mit so großen Schwierigkeiten behaftet, daß es gerathen schien auch den zweiten Weg zu versuchen, zumal derselbe eine weit größere Mannigfaltigkeit der Versuche gestattet.

Diese zweite Methode geht zunächst unmittelbar auf die Bestimmung der sogenannten Diffusionsconstante k aus, welche in der bekannten partiellen Differentialgleichung

$$\frac{du}{dt} = k\frac{d^2u}{dx^2}$$

vorkommt. Aus dieser, übrigens auch an sich schon wichtigen Diffusionsconstante läßt sich dann die mittlere Weglänge ableiten.

Die einzigen Versuche, welche bisher in dieser Richtung angestellt worden, sind jene, welche Graham im Jahre 1863 Phil. Mag. XXVI, 433 publicirt hat.

Es heißt dort: „Ein Glascylinder von 0·57 Mtr. Höhe ward im unteren Zehntel mit Kohlensäure gefüllt, während die oberen neun Zehntel atmosphärische Luft enthielten. Temperatur 16° C.

Nun wurden eine Reihe von Versuchen ausgeführt in der Art, daß nach Verlauf einer gewissen Anzahl von Minuten immer das oberste Zehntel der Röhre abgenommen und auf den Kohlensäuregehalt untersucht ward. Bevor die Kohlensäure oben anlangte, war sie einen Abstand von 0·513 Mtr., also etwas mehr als einen halben Meter in die Höhe gestiegen. Nach Verlauf von 5 Minuten fand sich in dem obersten Zehntel in zwei Versuchen ein Kohlensäuregehalt von 0·4 und 0·32 Pct. In 7 Minuten war der Kohlensäuregehalt zu 1·02 und 0·90 Pct., also im Mittel zu 0·96 Pct. gefunden.

Damit tritt nun bereits die Wirkung der Diffusion entschieden auf und man kann sagen, daß beiläufig ein Procent der Kohlensäure in 7 Minuten eine Distanz von einem halben Meter hindurch diffundirte. Ein Theil der Kohlensäure ist daher mit der mittleren Geschwindigkeit von 73 Mm. per Minute fortgeführt worden.

Es mag hier bemerkt werden, daß Hydrogen in demselben Gefäße, wenn dieses im unteren Theile Luft enthielt, mit der mittleren Geschwindigkeit von 350 Mm. per Minute abwärts geführt wurde, also nahe eine 5mal größere Geschwindigkeit als Kohlensäure hatte.

Bei diesen Versuchen war der Glascylinder lose mit Baumwolle gefüllt, um Strömungen in der Luftsäule zu verhindern. Diese Vorsichtsmaßregel erwies sich jedoch als überflüssig, indem spätere Versuche ohne Baumwolle zu ganz ähnlichen Ergebnissen führten (!).

Um die Regelmäßigkeit der erhaltenen Resultate zu beleuchten, will ich diese Auseinandersetzung durch Anführung der Kohlensäure-Procente vervollständigen, welche die Analyse bei einer Anzahl von Versuchen im obersten Zehntel der Röhre ergab.

	Versuch I.	Versuch II.	Mittel
Nach 5 Minuten....	0·40	0·32	0·36
7	1·02	0·90	0·96
10	1·47	1·56	1·51
15	1·70	1·68	1·69
20	2·41	2·69	2·55
40	5·60	5·15	5·37
80	8·68	8·82	8·75

Binnen 80 Minuten betrug also der Antheil, welcher hinaufgedrungen war, 8·75 Pct., während ein Betrag von 10 Pct. das Ende des Diffusionsprocesses anzeigen würde.“

Durch diese Auseinandersetzung Graham's wird unmittelbar klar, daß eine besondere Genauigkeit weder angestrebt ward noch auch auf diesem Wege zu erzielen ist. Versucht man aus verschiedenen Ziffern der Graham'schen Tabelle mittelst der oben angeführten Differentialgleichung die Diffusionsconstante zwischen Luft und Kohlensäure zu berechnen, so gelangt man zu weit auseinandergehenden Werthen.

Ich habe nun vor geraumer Zeit eine Reihe von Versuchen begonnen, welche die Feststellung der Diffusionsconstanten für je zwei der wichtigsten Gasarten zum Zwecke haben, und theile hier vorerst die Ergebnisse mit, welche sich auf die Combinationen: Luft — Kohlensäure; Wasserstoff — Kohlensäure und Wasserstoff — Sauerstoff beziehen.

Die Einrichtung des dabei verwendeten Diffusionsapparates war folgende: Ein vertical zu stellendes Glasrohr von 975 Mm. Länge und 26 Mm. Durchmesser wird an beiden Enden durch Spiegelplatten geschlossen, in welche je zwei Geißler'sche Glashähne eingekittet sind. In der Mitte ist dasselbe durchschnitten und beide Hälften in zwei durch untergelegte Metallplatten verstärkte Spiegelglastafeln eingelassen, zwischen denen sich ein Schieber von dünnem Stahlblech mittelst eines Schraubengewindes hin- und herführen läßt.

Derselbe ist mit einer dem Lumen des Glasrohres entsprechenden kreisförmigen Öffnung versehen, und so eingerichtet, daß er in der einen Stellung I die beiden Rohrhälften von einander gasdicht absperrt, in der andern Stellung II dagegen die Communication zwischen ihnen vollkommen frei läßt.

Es wurden nun bei der Schieberstellung I beide Rohrhälften mit Quecksilber gefüllt, dasselbe dann durch die wohlgetrockneten Gase verdrängt, und der Apparat in die Verticalstellung gebracht. War einige Zeit — 10 bis 15 Minuten — verstrichen, so wurde der Schieber möglichst rasch in die Stellung II gebracht, wodurch der Anfang der Diffussion herbeigeführt war.

Nach einem schicklich gewählten Zeitintervall, eine halbe bis eine Stunde, ward der Schieber wieder in die Stellung I zurückgeführt und damit die Diffussion beendet.

Die hierauf vorgenommene Analyse des wohldurcheinandergemengten Inhaltes der beiden Rohrhälften lieferte alsdann die zur Berechnung von k dienenden Daten [1]).

Zuerst mußten durch eine Reihe von Vorversuchen die Einflüsse verschiedener unvermeidlicher Fehlerquellen ermittelt werden, da dieselben möglicherweise das Verfahren ganz unbrauchbar machen konnten. Als solche Fehlerquellen waren vor Allem Strömungsbewegungen zu fürchten, welche in den diffundirenden Gasen durch verschiedene Ursachen hervorgerufen werden können und die Diffusionsconstante erhöhen mußten.

Als die nächsten Ursachen solcher störenden Bewegungen waren anzusehen:

1. Die durch die Verrückung des Schiebers den Gasen unmittelbar mitgetheilte Bewegung.

Um den Einfluß dieser Störung zu ermitteln ward im Versuche 2 (bei einer Gesammtdauer der Diffusion von einer Stunde) fünf Minuten nach dem Beginne der Schieber geschlossen und sogleich wieder geöffnet.

Beim Versuche 5 wurde der Schieber während der Diffussion siebenmal geöffnet und geschlossen. Dabei mußte natürlich die zur Schieberverstellung verbrauchte Zeit möglichst genau in Anschlag gebracht werden. Dieselbe betrug für eine Verschiebung im Mittel acht Secunden. Wie die Tabelle zeigt, gaben beide Versuchs keine merkliche Abweichung zu erkennen.

Eine zweite Ursache von Strömungen war in den Erschütterungen zu suchen, welche einerseits eine unvermeidliche Folge der Schieberbewegung waren, andererseits von den Stößen herrührten, denen das schlecht situirte provisorische Locale des k. physikalischen Institutes durch den fortwährenden Wagenverkehr ausgesetzt ist. Die daraus entspringenden Übelstände sind so groß, daß manche

---

1) Das unter den angegebenen Umständen zur Anwendung kommende Integral der Diffusionsgleichung gibt:

$$\frac{\text{Diff.}}{\text{Summe}} = \frac{8}{\pi^2}\left\{e^{\frac{-\pi^2.kt}{H^2}} + \frac{1}{9}e^{\frac{-9\pi^2kt}{H^2}} + \frac{1}{25}e^{\frac{-25\pi^2kt}{H^2}} + .\right\}$$

wo H die Gesammtlänge des Rohres, t die Zeit in Stunden bezeichnen, Differenz und Summe sich aber auf den Gehalt der beiden Rohrhälften an jenem der beiden Gase bezieht, das man als Grundlage nimmt.

Arbeiten im jetzigen Institute gar nicht unternommen werden können.

Um den Einfluß dieser Erschütterungen zu erfahren, wurde beim Versuche 3 der Apparat wiederholt durch Klopfen und durch Rütteln in merkliche Oscillationen versetzt. Wider alle Erwartung erwiesen sich auch diese Störungen als nicht erheblich ins Gewicht fallend.

Drittens blieb zu beachten, daß bei aller Sorgfalt welche auf die vollkommene Austrocknung der Gase verwendet wurde, die Analyse doch stets einen geringen Wassergehalt nachwies. Derselbe stammte wahrscheinlich zumeist von dem gebrauchten Quecksilber, welches nicht leicht fortwährend absolut trocken erhalten werden konnte. Es wurden daher in den Versuchen 6, 7, 8 beide Gase in ganz feuchtem Zustande angewendet. Die Analyse wies 6 bis 8 Milligramm Wasser, circa das Zehnfache des sonst gefundenen in jeder Rohrhälfte nach. Auch hierbei hatte die Diffussionsconstante k keine bedeutende Änderung erfahren.

Viertens war noch der Einfluß von Temperaturungleichheiten zu ermitteln. Dieser Einfluß konnte sich nach zwei Richtungen hin geltend machen. Einmal mußten Temperaturschwankungen welche einzelne Theile des Apparats während der Diffusion erfuhren Strömungen in den Gasen erzeugen, und zweitens konnte eine beharrliche Temperaturdifferenz zwischen dem untern und dem obern Rohre Fehler in die Berechnung der angewandten Gasmengen bringen. Um einen Anhaltspunkt für die Beurtheilung der ersten Störung zu gewinnen ward bei einem Versuch die schützende Umhüllung des Diffusionsrohres — bestehend aus einer hölzernen mit doppelter Filzlage ausgefütterten Hülse — fortgelassen, und dasselbe mehrere Male vorsichtig mit der Hand gefaßt — dann die Thüre des Locales geöffnet, kurz ziemlich das Gegentheil der sonst gegen Temperaturschwankungen gebrauchten Maßregeln veranlaßt. Der Werth von k erhob sich dabei allerdings zu seiner höchsten Höhe, ohne jedoch den nächst niedrigeren aus derselben Zeit, Mitte Juli, in nennenswerther Weise zu überschreiten.

Was endlich den Einfluß der stationären Temperaturdifferenz in den oberen und unteren Theilen des Diffusionsapparates betrifft, so ward derselbe in den Sommermonaten allerdings kaum merklich, stieg aber in den Wintermonaten bis zu einem halben Grade im Durch-

schnitte auf. Da man dabei auch nicht mit Sicherheit darauf zählen konnte, daß die außen beobachtete Differenz mit derjenigen im Innern des Apparates übereinstimme, so konnte man dieselbe nicht sicher in Rechnung ziehen, und es wurden Vorsichtsmaßregeln nöthig, welche diese Differenzen möglichst zu beseitigen im Stande waren.

Diese Vorsichtsmaßregeln wurden um so dringlicher als im Verlaufe der Untersuchung das Problem in den Vordergrund trat, die Abhängigkeit der Diffusionsconstante von der Temperatur zu ermitteln. Die Nothwendigkeit für diesen speciellen Zweck die Temperaturgrenzen möglichst zu erweitern, machte besondere Vorkehrungen nothwendig, welche auch Temperaturschwankungen möglichst ausschlossen. Dieselben bestanden im Wesentlichen in Gehäusen, welche die Diffusionsröhre umgaben und die Bestimmung hatten, passende Substanzen aufzunehmen um eine bestimmte constante Temperatur zu erzielen. Ein Holzkasten von circa 18 Liter Inhalt, für die Temperatur 0° mit Schnee, für die Temperatur — 21° mit einem Gemische von 1 Theil Kochsalz auf 3 Theile Schnee gefüllt, erfüllte diesen Zweck vollkommen. Letztere Mischung hielt in einem Locale von + 8° durch vier Stunden die Temperatur auf — 21°, wie durch zwei in den Kasten eingelassene Thermometer constatirt wurde. Ein Vorversuch hatte gezeigt, daß bei einem Rohr vom Durchmesser der Diffussionsröhre 25 Minuten vergehen bis dasselbe in die Frostmischung gebracht, in seinem Innern die Temperatur — 21 angenommen hat. Übrigens war bei den Versuchen die Diffusionsröhre schon während der Füllung des Gases mit der Frostmischung umgeben und es vergingen reichlich 45 Minuten bis die Communication mit den Gasentwicklungsapparaten unterbrochen ward, so daß man sicher sein dürfte, daß der Apparat mit Gas von — 21° unter dem Drucke der Atmosphäre gefüllt sei. Für andere Temperaturen wird das Gehäuse mit einem zähflüssigen Fett gefüllt werden, was nicht nur die Temperaturdifferenzen verhindern, sondern auf den vollkommenen Verschluß des Schiebers bei späteren Versuchen unter verminderten Gasdruck garantiren soll.

Vorversuche.

Zu denselben wurde die Combination Luft-Kohlensäure verwendet. Die Kohlensäure ward nach der Vorschrift von Bunsen aus Kreide mittelst concentrirter chemischreiner Schwefelsäure entwickelt und nochmals durch Schwefelsäure geleitet. Bei öfter wiederholter Prüfung wurde sie im Durchschnitte bis auf ein halb per Mille Rückstand von Kalilauge absorbirt. Dieser Grad von Reinheit war aber erst dann erzielt, als die ziemlich poröse Kreide in einer Schale mit Wasser bedeckt zwei Stunden unter der Luftpumpe gestanden hatte. Compactere Kreide entwickelt die Kohlensäure äußerst langsam. Die Luft ward von Wasserdampf und Kohlensäure befreit, indem sie zuerst durch eine U-Röhre, welche mit Schwefelsäure benetzten Bimsstein enthielt, und dann durch eine zweite in den ersten drei Viertheilen mit Natronkalk, im letzten Viertel mit Chlorcalcium gefüllte Röhre geleitet wurde.

Durch die Analyse wurde die Kohlensäure bestimmt nach der von Mulder angewendeten Methode, Absorbtion mittelst Natronkalk. Die Wage gab ein Fünftel Milligramm mit Sicherheit an.

Versuchs-Nummer	Temperatur	Barometer	$\frac{\text{Differenz}}{\text{Summe}}$	k
1	23·4	749·0	0·5993	0·05994
2	24·0	751·0	0·60068	0·05953
3	24·5	752·0	0·60179	0·05921
4	24·6	750·0	0·5962	0·06087
5	25·0	746·5	0·60277	0·05893
6	25·8	753·5	0·59868	0·05996
7	24·2	751·0	0·60343	0·05891
8	24·2	746·0	0·60018	0·05955

Bei diesen Vorversuchen hatte ich mich der thätigen Unterstützung des Hern Dr. L. Boltzmann zu erfreuen, wofür ich demselben meinen wärmsten Dank ausspreche.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate der als endgiltig angesehenen Versuche zusammengestellt:

I. Kohlensäure — Luft.

Nummer d. Anal.	Rohr	Vor der Absorption						Nach der Absorption						q	$q_1 + q_2$	k
		obere Ables.	reducirt	untere Ables.	t	b	v_1	obere Ables.	reducirt	untere Ables.	t	b	v_2			
1. Versuch. Diffusionszeit:. 1 Stunde. $T = 17\cdot8°$ C. $b = 759\cdot28$.																
	O	229	226·559	253	19·3	757·50	155216·8	178·4	174·790	253·6	19·3	757·16	111335·1	0·28099		
1	U	226·7	225·786	253	17·3	758·22	155421·0	81·8	80·0	254	18·5	757·50	43854·6	0·71783	0·99882	0·059510
	O	228·5	226·045	255	15·9	751·63	154897·9	177·8	174·181	255·2	15·6	750·78	110954·9	0·28196		
2	U	229·8	228·914	251·6	15·7	750·60	157767	82·5	80·7	252	17·3	751·00	44132·7	0·72027	1·00223	0·059514
2. Versuch. Diffusionszeit: 1 Stunde. $T = 17\cdot3°$ C. $b = 742\cdot20$.																
	O	228·5	226·044	253	18·6	742·50	151955·1	177·8	174·181	254	18·9	743·38	108691	0·28298		
1	U	226·7	225·786	251·2	18·5	742·50	151833·7	80·4	78·6	252	18·7	742·28	41982·1	0·72350	1·00648	0·059433
	O	227·6	225·118	253·5	16·9	744·00	152240·5	177·5	173·877	254	17·6	744·00	109038·6	0·28204		
2	U	228·0	227·098	251·2	17·5	744·34	153911	80·6	78·8	251·8	16·8	744·04	42525·0	0·72370	1·00574	0·059124
3. Versuch. Diffusionszeit: 1 Stunde. $T = 16\cdot6°$ C. $b = 751\cdot76$.																
	O	230·0	227·588	255	17·8	743·00	153413·3	179·4	175·804	254·6	18·1	744·20	110305·6	0·27927		
1	U	226·7	225·786	250	17·8	743·00	152559·2	79·7	77·9	251·5	18·3	744·88	41840·5	0·72574	1·00501	0·058026
	O	228·7	226·250	255	17·3	739·12	151671·7	179·9	176·312	256·4	18·3	736·04	108993	0·27967		
2	U	229·5	228·611	251	17·3	739·12	154287	82·4	80·6	252·2	18·4	735·96	42753·3	0·72290	1·00257	0·058489
4. Versuch. Diffusionszeit: 1 Stunde. $T = 16\cdot5°$ C. $b = 741\cdot54$.																
	O	231·1	228·720	255·2	19·0	741·00	153309	180·5	176·92	256·4	18·6	740·70	110120	0·28344		
1	U	229·4	228·511	250·8	18·7	741·00	153903	82·5	80·7	252	18·6	740·70	43157·8	0·71958	1·00302	0·060058
	O	229·6	227·176	254·1	19·6	741·46	151973·5	179·4	175·804	255·2	19·5	741·86	109295·6	0·28255		
2	U	228·6	227·703	250·6	19·5	741·46	152910·0	82·2	80·4	251·8	19·5	741·86	42945·7	0·71914	1·00169	0·059834
	O	229·1	226·662	253·7	16·3	752·30	155655·5	175·9	172·254	255	13	759·08	111809·4	0·28169		
3	U	227·3	226·392	251	16·3	752·30	155662·4	79·7	77·9	251	13	759·08	43708·4	0·71921	1·00090	0·059555

5. Versuch. Diffusionszeit: ½ Stunde. $T = 0°$ C. $b = 752·50$.

	O	227	226·089	251	4·8	752·80	161928·9	194·4	193·199	252	4·0	753·30	132469·2	0·18305		
1	*U*	229	226·559	253	4·8	752·80	162265·5	58·5	54·43	254·2	4·0	753·30	29912·3	0·81566	0·99871	0·050478

6. Versuch. Diffusionszeit: 1 Stunde. $T = 0°$ C. $b = 762$.

	O	232	229·647	253·5	3·0	762·00	168206·7	185·3	181·79	255	2·8	762·00	124576·6	0·26098		
1	*U*	232	231·134	251·5	2·8	762·00	169876·1	77	75·2	253	2·8	762·00	43620·2	0·74322	1·00420	0·050582
	O	231·2	228·824	253	2·8	762·46	167761·6	184·5	180·978	254·2	1·6	762·20	124597·6	0·25887		
2	*U*	233	232·143	251	2·8	762·46	171068·1	77	75·2	252·2	1·6	762·20	43885·4	0·74346	1·00233	0·049946

7. Versuch. Diffusionszeit: 1 Stunde. $T = -21°$ C. $b = 750·40$.

	O	231·8	229·441	259	8·0	750·30	159402·1	187	183·514	260·5	7·8	751·00	120879·9	0·24019		
1	*U*	234	233·151	255·5	8·0	750·30	163270·7	74·4	72·6	257	7·8	751·00	40120·5	0·75427	0·99446	0·043618

II. Kohlensäure — Wasserstoff.

1. Versuch. Diffusionszeit: ½ Stunde. $T = 13·2°$; $b = 757·92$.

	O	228·7	230·60	236·4	13·7	757	164535·4	159	160·216	238	14	756·40	103240·3	0·372535		
1	*U*	229·5	233·508	240	13·7	757	165990·6	104·8	104·13	241·6	14	756·40	61374·7	0·630252	1·002787	0·221492
	O	228·1	230	235	14	756·28	163956·3	158·4	159·595	236·6	13·9	756·28	102979·2	0·371911		
2	*U*	232·1	236·25	238·6	14	756·28	168498·7	106	105·352	240	13·9	756·28	62976·2	0·629762	1·001673	0·221181

2. Versuch. Diffusionszeit: ½ Stunde. $T = 12·3°$; $b = 756·50$.

	O	230·4	232·28	238·3	13·1	754·80	165555·2	159·8	161·03	239·5	13·2	754	103577·8	0·374361		
	U	227·5	231·4	242	13·1	754·80	163469	102·7	101·99	243	13·2	754	597096	0·634735	1·009096	0·220508

3. Versuch. Diffusionszeit: ½ Stunde. $T = 0°$ C. $b = 757·10$.

	O	227	224·500	251	9·2	757·12	159224·0	161	157·219	252	8·9	757·16	101429·1	0·36076		
1	*U*	230·4	229·520	253·5	9·2	757·12	162984·3	100·8	99·000	255	8·9	757·16	57809·9	0·64530	1·00606	0·202835
	O	228	225·529	250	9·4	757·40	160337·8	162	158·227	251·2	8·6	760·10	102915·1	0·35595		
2	U	230·4	229·520	253	9·4	757·40	163042·0	99·7	97·9	254·2	8·6	760·10	57479·0	0·64746	1·00341	0·197666

III. Wasserstoff — Sauerstoff.

Nummer d. Anal.	Rohr	Vor der Explosion						Nach der Explosion						q	$q_1 + q_2$	k
		obere Ables.	reducirt	untere Ables.	t	b	v_1	obere Ables.	reducirt	untere Ables.		b	v_2			
1. Versuch. Diffusionszeit: $^3/_4$ Stunden. $T = 13°$ C. $b = 744 \cdot 60$.																
	O	183·8	181·754	397·8	12·4	746·12	92516·2	48·3	45·3	399	12·6	746·42	17135·9	0·54319		
1	U	232	230·359	398	12·6	746·42	127810·8	96·5	93·5	399·2	12·4	746·90	39729·6	0·46226	1·00545	0·296608
2. Versuch. Diffusionszeit: $^1/_2$ Stunde. $T = 11 \cdot 3°$ C. $b = 747 \cdot 40$.																
	O	144	141·411	400	11·2	752·16	67399·6	161	158·697	400	11·2	752·16	78230·1	0·59496		
		278	277·458	399·5	11·2	752·16	168091·3									
1	U	234	232·409	400	11·7	747·60	129618·5	117	114·0	403·5	11·4	747·60	50460·0	0·40964	1·00460	0·285150
3. Versuch. Diffusionszeit: $^1/_2$ Stunde. $T = 10°$ C. $b = 752$.																
	O	153·6	150·988	400·5	10·1	752·00	72201·9	176	173·678	400	10·2	752·20	86880·2	0·59277		
		320·2	320·246	399·5	10·4	752·00	204626·4									
1	U	235	233·434	399·7	10·2	752·00	130071·8	118·5	115·3	400	10·0	752·00	51313·8	0·40614	0·99891	0·282698
4. Versuch. Diffusionszeit: $^1/_2$ Stunde. $T = 0°$ C. $b = 741$.																
	O	114	112·8	356	9·3	751·60	54636·4	123	121·734	357·1	9·2	751·36	59893·5	0·60683		
		198·9	198·721	352·8	9·2	751·48	113212·7									
1	U	231·7	232·414	353·7	9·1	752·26	139818·3	119·6	118·405	354·8	9·0	751·76	58230·0	0·39141	0·99824	0·254930
5. Versuch. Diffusionszeit: $^1/_2$ Stunde. $T = -21°$ C. $b = 754 \cdot 50$.																
	O	323·5	325·963	677·5	5·2	742·64	122197·1	57·3	54·236	646	5·2	743·10	7865·0	0·62376		
1	U	248·5	249·793	395·3	5·0	744·92	146721·2	136·4	135·350	398·5	4·6	744·60	64225·1	0·37256	0·99632	0·224961
6. Versuch. Diffusionszeit: $^1/_2$ Stunde. $T = -21°$ C. $b = 742 \cdot 16$.																
	O	121·9	120·725	358·6	8·0	752·00	59499·6	127·6	126·474	355·7	8·0	752·60	63463·5	0·61986		
		202	201·889	355·0	8·0	752 20	115958·1									
1	U	196	195·758	356·2	8·0	753·00	111219·4	104	102·7	357·7	8·0	754·86	49205·1	0·37401	0·99387	0·228791

Erläuterung der Tabellen.

I. Kohlensäure — Luft.

Bestimmt wurde die Kohlensäure maßanalytisch durch Absorbtion mit Kalikugeln nach dem Verfahren von Bunsen. Die erste verticale Columne bezeichnet die Analyse, insoferne für denselben Versuch öfters mehrere Bestimmungen gemacht wurden. Die nächste Columne mit den eingeschriebenen Buchstaben *O* und *U* bezieht sich auf die Angaben: Oberes Rohr, Unteres Rohr. Diese beiden waren von genau gleicher Länge aber nicht von gleichem Volumen. Dieselben verhielten sich wie 1 : 0·9939. Dies machte eine entsprechende Correction der Procente q nöthig. Die Tabelle enthält nur die so corrigirten Werthe von q. Bei den Versuchen 4, 5 und 6 war das größere Rohr oben, bei den übrigen fand das Umgekehrte statt.

Columne 3, 4, 5 enthalten respective die obere Ablesung an der Absorbtionsröhre, dieselbe Ablesung nach der Calibrirungstabelle corrigirt und die untere Ablesung. Die zwei nächsten Columnen enthalten Temperatur und Barometerstand im Momente der Ablesung. Die nächste mit v, überschriebene gibt das Gasvolumen im Absorbtionsrohre an, auf 0°C. und 1 M. Quecksilberdruck berechnet. Die Gase wurden trocken gemessen. Folgen nun mehrere Columnen mit denselben Angaben über den Inhalt der Absorbtionsröhre nach erfolgter Absorbtion der Kohlensäure. Wie schon erwähnt, bedeuten q_1 und q_2 die Procente an Kohlensäuregehalt in dem obern und untern Rohre [1]). Den Schluß macht die Angabe der Diffusionsconstante k.

II. Kohlensäure — Wasserstoff.

Da auch hier die Bestimmung der Kohlensäure als Grundlage der Analyse gewählt wurde, so schließen sich diese Versuche an die obigen unmittelbar an, und es ist hinsichtlich der Tabelle nur zu bemerken, daß das größere Rohr sich jedesmal unten befand.

III. Wasserstoff — Sauerstoff.

Bestimmt wurde in allen Fällen der Wasserstoff vermittelst der eudiometrischen Methode.

---

[1]) In Folge der oben erwähnten Schwierigkeit die Gase in absolut trockenem Zustand zu erhalten, ergab sich bei den Kohlensäurebestimmungen durchgehends ein geringer Überschuß, welcher jedoch auf das Endresultat ohne erheblichen Einfluß sein dürfte.

Beim Versuche 5 befand sich während der Diffusion das größere Rohr oberhalb, bei den übrigen fand das Gegentheil statt. Das obere Rohr (mit *O* bezeichnet) hat bei den Versuchen 2, 3, 4 und 6 vor der Explosion zwei horizontale Zeilen. Die erste bezieht sich auf den Sauerstoff, welcher zur Herabminderung der Explosion vorläufig in die Absorbtionsrohre gebracht worden. Diese Vorsichtsmaßregel erwies sich bei gewissen Mischungsverhältnissen der Bestandtheile als unerläßlich, nachdem zwei Eudiometer zerschmettert worden waren. Die Bedeutung der Verticalcolumnen ist aus der Vergleichung mit dem oben über die Tabelle I Gesagten ohne weiteres klar.

Die Gleichung für die Berechnung der Constante k den Dimensionen des gebrauchten Apparates angepaßt hat folgende Gestalt:

$$k = \frac{0\cdot 2217814\,[\text{Log Summe} - \text{Log Diff.}] - 0\cdot 02022862 + 0\cdot 05743\left(\frac{\text{Diff.}}{\text{Summe}}\right)^8}{\text{Zeit in Stunden.}}$$

Man kann nun versuchen aus den vorliegenden Werthen von k die Art der Abhängigkeit dieser Constanten von der Moleculargröße und der Temperatur der betreffenden Gase zu ermitteln. Was das erstere Verhältniß betrifft, so war im Vorhinein die Proportionalität von k mit der Quadratwurzel der reciproken Dichte wahrscheinlich.

Lassen wir als vorläufige Näherung die Diffusionsconstante für Wasserstoff — Luft mit jener für Wasserstoff — Sauerstoff zusammenfallen, und legen wir die Ergebnisse für die Temperatur Null der Vergleichung zu Grunde, so erhalten wir folgende Zusammenstellung der Quotienten, einerseits der k, andererseits der Quadratwurzeln der betreffenden Dichten:

	$\sqrt{\frac{\rho_1}{\rho_2}}$
$\frac{\text{Kohlensäure — Wasserstoff}}{\text{Kohlensäure — Luft}} = \frac{0\cdot 200}{0\cdot 0505} = 3\cdot 96$	$\frac{\text{Wasserstoff}}{\text{Luft}} = 3\cdot 8$
$\frac{\text{Luft — Wasserstoff}}{\text{Luft — Kohlensäure}} = \frac{0\cdot 255}{0\cdot 0505} = 5\cdot 05$	$\frac{\text{Wasserstoff}}{\text{Kohlensäure}} = 4\cdot 7$
$\frac{\text{Luft — Wasserstoff}}{\text{Kohlensäure — Wasserstoff}} = \frac{0\cdot 255}{0\cdot 200} = 1\cdot 27$	$\frac{\text{Luft}}{\text{Kohlensäure}} = 1\cdot 23$

Die Übereinstimmung zwischen den Quotienten ist allerdings genügend um zu weiteren Versuchen in dieser Richtung anzutreiben, immerhin aber dürfte eine stricte Geltung dieses Gesetzes nicht zu erwarten sein, da dies die Unabhängigkeit des k von der Structur der Molecule involviren würde.

Weit deutlicher tritt das Gesetz der Abhängigkeit des k von der Temperatur hervor.

Die folgende tabellarische Zusammenstellung enthält die Quotienten der k einer Gascombination für verschiedene Temperaturen einerseits, und andererseits die Quotienten dieser Temperaturen auf den absoluten Nullpunkt bezogen, so wie die der Quadrate derselben.

	k	T	$\left(\frac{k}{k_0}\right)$	$\left(\frac{T}{T_0}\right)$	$\left(\frac{T}{T_0}\right)^2$
Kohlensäure — Luft.	0·059512	290·8	1·36439	1·14941	1·32114
	0·059278	290·3	1·35903	1·14743	1·31660
	0·058257	289·6	1·33562	1·14466	1·31026
	0·059816	289·5	1·37136	1·14427	1·30935
	0·050335	273·0	1·15400	1·07905	1·16435
	0·043618	252·0	1·	1·	1·
Kohlensäure — Wasserstoff..	0·221134	286·2	1·104	1·04835	1·09904
	0·200250	273·0	1·	1·	1·
Wasserstoff — Sauerstoff	0·296608	286·0	1·30736	1·13043	1·27788
	0·285149	284·3	1·25685	1·12372	1·26274
	0 282698	283·0	1·24605	1·11857	1·25121
	0·254930	273·0	1·12365	1·07905	1·16435
	0·226876	252·0	1·	1·	1·

Ein Blick auf die Tabelle genügt, um die auffallende Übereinstimmung der Zahlen in der ersten und dritten Columne zu constatiren. Dieses Gesetz theoretisch ganz unerwartet, hat bereits Maxwell bei seinen Versuchen über die innere Reibung der Gase gefunden, also auf einem Wege, der von dem hier eingeschlagenen durchaus verschieden ist.

Ich habe die Absicht, die vorliegenden Untersuchungen sowohl hinsichtlich der Temperaturgrenzen als auch in Bezug auf die verschiedenen Gascombinationen weiter auszudehnen, und schließlich noch den Einfluß des Druckes auf die Diffusionsconstante zu untersuchen.

Die Versuche wurden ausgeführt mit den Mitteln des kais. physikalischen Institutes.